

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **79104722.8**

⑱ Anmeldetag: **27.11.79**

⑤① Int. Cl.³: **G 01 N 1/28**
G 01 N 1/32, G 01 N 21/88
//H01L21/302, C23F1/00

③① Priorität: **29.12.78 US 974586**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.07.80 Patentblatt 80/14

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

⑦① Anmelder: **International Business Machines Corporation**

Armonk, N.Y. 10504(US)

⑦② Erfinder: **Shih, Kwang Kuo**
2322 Vista Court
Yorktown Heights, New York 10598(US)

⑦④ Vertreter: **Rudack, Günter O., Dipl.-Ing.**
Säumerstrasse 4
CH-8803 Rüschlikon(CH)

⑤④ **Verfahren zum Feststellen von Oberflächenfehlern auf polierten Siliziumplättchen.**

⑤⑦ Auf den polierten Siliziumplättchen wird eine Oxidschicht aufgebracht, die in gepufferter Flussäure wieder abgeätzt wird. Nach der Entfernung der Oxidschicht werden die Plättchen in einer Aetzlösung aus Pyrocatechol, Aethylen-diamin und Wasser geätzt. Die Oberflächenfehler sind mit blosssem Auge zu erkennen.

EP 0 012 861 A1

VERFAHREN ZUM FESTSTELLEN VON OBERFLÄCHENFEHLERN
AUF POLIERTEN SILIZIUMPLÄTTCHEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Feststellen von durch Polieren verursachten Fehlern auf
5 der Oberfläche von Siliziumplättchen.

Bei der Herstellung von Siliziumvorrichtungen für nicht-elektronische Zwecke besteht das Bedürfnis, Oberflächenfehler auf Siliziumplättchen zu entfernen. Mechanische und/oder chemische Polierverfahren werden benutzt,
10 um diese Oberflächenfehler zu beseitigen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Oberflächen gerade durch das Polieren beschädigt werden können. Es ist daher nötig, nach dem Polieren und vor der Weiterverarbeitung die Siliziumplättchen auf Oberflächenfehler zu untersuchen.
15

Oberflächenfehler können bei nicht-elektronischen Anwendungen, wie beispielsweise in Düsen für Tintenstrahldrucker zu schlecht definierten Geometrien führen. Beispielsweise ist es bei der Fabrikation von Tintenstrahldüsen erwünscht, durch Ätzen quadratische Löcher herzustellen. Durch Oberflächenfehler können sich jedoch abweichende Geometrien ergeben, d.h. die Löcher können elliptische oder rechteckige Form annehmen. Ausserdem
20 können diese Oberflächenfehler zu muschelartigen Ausbuchtungen der Wände der Tintenstrahldüse führen, wo diese eigentlich glatt sein sollten. Bei elektronischen Anwendungen können die Oberflächenfehler kleiner Ausbeute, vermehrte Kurzschlüsse und Ungleichmässigkeit der elektrischen Eigenschaften sowie Abweichungen des dielektrischen Verhaltens herbeiführen.
25
30

Mit Aetzmitteln arbeitende Verfahren zum Erkennen von Versetzungen und anderen Gitterfehlern bei Kristallen sind bekannt. Aetzmittel für solche Zwecke sind beschrieben in F. Secco d'Aragona, "Dislocation Etch for
5 (100) Planes in Silicon", J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology, S. 945, Juli 1972. Diese Veröffentlichung beschreibt die Benutzung eines Aetzmittels aus Alkalidichromat und Flussäure für die Sichtbarmachung von Versetzungen und anderen Gitterfehlern in
10 den (100)-Flächen von Silizium. In dem Artikel von D.C. Schimmel, "A Comparison of Chemical Etches for Revealing (100) Silicon Crystal Defects", J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology, S. 734, Mai 1976 werden die Wirkungen von Aetzmitteln und ihre Fähigkeit
15 zum Sichtbarmachen von Versetzungen und anderen Gitterfehlern verglichen. Insbesondere werden Aetzmittel wie das Chromate-HF und seine Varianten sowie HF-HNO₃ und Varianten untersucht. Die genannten Referenzen befassen sich jedoch nicht mit der Erkennung von nicht-
20 -strukturbedingten Fehlern, die durch das Polieren von Siliziumoberflächen entstehen.

Das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet ein ternäres Aetzmittel, welches aus Pyrocatechol,
25 Aethylenamin und Wasser besteht und dessen einzelne Verfahrensschritte weiter unten beschrieben werden.

Die für das zu beschreibende Verfahren verwendeten Aetzmittel sind bekannt. Sie sind beschrieben in einer
30 Publikation von R.M. Finne und D.L. Klein "A Water-Amine-Complexing Agent System for Etching Silicon" J. Electrochem. Soc., Solid-State Science, S. 965, Sept. 1967. In dieser Publikation wird speziell darauf hingewiesen, dass Pyrocatechol-Amin-Wasser-Lösungen mit Vorteil zum

Aetzen von Silizium verwendet werden können. Ferner wird ausgeführt, dass diese Aetzmittel zum Erkennen von Fehlern in Oxidschichten auf der Oberfläche von Siliziumplättchen verwendet werden können. Es findet sich jedoch
5 kein Hinweis darauf, dass diese Aetzmittel auch zum Sichtbarmachen von Oberflächenfehlern verwendet werden können, die durch das Polieren der Siliziumplättchen entstehen.

10 Einzelheiten eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemässen Verfahrens werden mit Hinweis auf die Zeichnungen hiernach beschrieben. In den Zeichnungen zeigen Fig. 1A, 1B und 1C Oberflächenfehler auf einem Siliziumplättchen, die mit Pyrocatechol-Amin-Wasser-Aetzmittel
15 (1A), Secco-Aetzmittel (1B) und Sirtl-Aetzmittel (1C) behandelt worden sind.

Bei der konventionellen Herstellung von Siliziumplättchen werden Scheiben von Siliziumbarren abgeschnitten und zunächst mechanisch geläppt, um eine ebene Oberfläche herzustellen, dann mit Säure behandelt, um Fehler zu entfernen, darauf chemisch-mechanisch poliert, um eine glatte und fehlerfreie Oberfläche zu erzielen. In der Praxis sind polierte Oberflächen jedoch nicht frei von
20 Fehlern. Bisher wurden Plättchen dann zum Sichtbarmachen von Oberflächenfehlern in Sirtl- oder Secco-Aetzmitteln geätzt, die in den zitierten Publikationen beschrieben sind. Diese Aetzmittel zeigen nicht nur die Oberflächenfehler als mikroskopisch kleine Vertiefungen, sie zeigen
25 auch eingewachsene Wirbelfehler als mikroskopisch kleine Vertiefungen.
30

Es hat sich herausgestellt, dass die von Finne und Klein beschriebene Pyrocatechol-Aethylendiamin-Wasser-

Lösung sich hervorragend als Aetzmittel eignet für die Sichtbarmachung von Oberflächenfehlern. Dieses Aetzmittel zeigt die Oberflächenfehler so gross, dass sie mit dem unbewaffneten Auge beobachtet und gezählt werden können.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird die Aetzlösung hergestellt durch Lösen von 100 bis 120 Gramm Pyrocatechol, 750 bis 1000 Milliliter Aethylendiamin in etwa 120 bis 240 Milliliter Wasser. Die Lösung wird während des Aetzvorgangs bei einer Temperatur zwischen 90°C und 120°C gehalten. Das zu untersuchende Siliziumplättchen wird während zwei bis zehn Minuten in die Aetzlösung eingetaucht.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen Verfahrens besteht das Aetzmittel aus 120 Gramm Pyrocatechol, 750 Milliliter Aethylendiamin und 240 Milliliter Wasser. Die Lösung wird bei einer Temperatur von 118°C gehalten und das Plättchen wird während fünf Minuten in die Aetzlösung eingetaucht.

Für die Erkennung sehr kleiner Fehler d.h. Fehler von weniger als einem halben μm , sind folgende Verfahrensschritte auszuführen:

- a) Aufwachsen eines Oxidfilms auf der Oberfläche eines gereinigten Siliziumplättchens
- b) Eintauchen des Siliziumplättchens in gepufferte Flusssäure zum Entfernen des Oxidfilms von der Oberfläche des Plättchens
- c) Spülen des oxidfreien Plättchens in Wasser
- d) Eintauchen des gespülten Plättchens in eine Pyrocatechol-Amin-Wasser-Aetzlösung
- e) Spülen des so behandelten Plättchens in Wasser und

f) Untersuchung der Plättchenoberfläche auf Fehler.

Die Oxidschicht wird auf dem polierten und gereinigten Siliziumplättchen aufgewachsen, um sehr kleine Fehler d.h. Fehler kleiner als $\frac{1}{2} \mu\text{m}$ hervorzuheben. Die Oxidschicht kann thermisch mittels konventioneller Verfahren aufgebracht werden. Die Dicke der Oxidschicht kann zwischen 1000 Å und 5000 Å betragen. Falls die Oberflächenfehler grösser sind als $\frac{1}{2} \mu\text{m}$, kann auf die Bildung der Oxidschicht verzichtet werden. Die Oxidbildung sollte jedoch unbedingt durchgeführt werden, wenn die Fehlergrösse unter $\frac{1}{2} \mu\text{m}$ liegt, da die Fehler sonst nicht leicht erkennbar sind.

Die Siliziumplättchen können wie gewohnt in einer konventionellen Siliziumreinigungsflüssigkeit, wie beispielsweise die bekannte Hwang-Lösung, gereinigt werden.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel des Verfahrens wurde ein Plättchen einer thermischen Oxidation unterzogen, bis ein SiO_2 -Film von ungefähr 5000 Å auf seiner Oberfläche aufgewachsen war. Das Plättchen wurde dann für etwa 10 Minuten in gepufferte Flussäure eingetaucht, bis der SiO_2 -Film gelöst oder weggeätzt war. Nach dem Spülen des Plättchens in Wasser wurde es in eine Aetzlösung eingetaucht, die 120 Gramm Pyrocatechol und 750 Milliliter Aethylendiamin, in 240 Milliliter Wasser gelöst, enthielt und auf 118°C erwärmt worden war. Das Plättchen blieb für 5 Minuten eingetaucht und wurde dann wieder in Wasser gespült.

Wenn sich herausstellt, dass die Oberflächenfehler grösser als $\frac{1}{2} \mu\text{m}$ sind, kann das oben beschriebene Verfahren ohne den Oxidationsschritt angewandt werden.

Die Untersuchung der so behandelten Plättchen kann mit dem blossen Auge oder unter dem Mikroskop erfolgen. Im allgemeinen werden die Plättchen ausgeschieden, wenn die Fehlerdichte grösser als 1 cm^2 ist oder wenn sich ein

5 Kratzer innerhalb einer Fläche mit dem Radius $0,8 r$ vom Zentrum des Plättchens findet. Fig. 1A zeigt die Oberflächenfehler auf einem Siliziumplättchen, welches nach dem erfindungsgemässen Verfahren behandelt wurde. Die Fehler können mit dem blossen Auge leicht festgestellt

10 werden, während bei ähnlichen Plättchen, die nach vorbekannten Verfahren behandelt wurden, z.B. mit den Ätzmitteln nach Secco und Sirtl, können die Fehler zumindest mit dem blossen Auge nur schlecht beobachtet werden. Solche Plättchen sind in den Fig. 1B und 1C abgebildet. Fig. 1C ist 100fach vergrössert.

15

Die mit den Ätzmitteln nach Secco und Sirtl geätzten Plättchen wurden entsprechend den in der Publikation von D.C. Schimmel "A Comparison of Chemical Etches

20 for Revealing (100) Silicon Crystal Defects", J. Electrochem.Soc., Solid-State Science and Technology, S. 734, Mai 1976, angegebenen Verfahren handelt

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Feststellen von Oberflächenfehlern auf polierten Siliziumplättchen, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
 - 5 a) Aufwachsen einer SiO_2 -Schicht auf der Oberfläche des polierten Siliziumplättchens,
 - b) Eintauchen des Plättchens in gepufferte Flussäure bis die SiO_2 -Schicht weggeätzt ist,
 - c) Spülen des SiO_2 -freien Plättchens in Wasser,
 - 10 d) Eintauchen des SiO_2 -freien Plättchens in eine Aetzlösung aus Pyrocatechol, Aethylendiamin und Wasser, bis die Oberflächenfehler auf dem Plättchen sichtbar werden,
 - 15 e) Spülen des Plättchens in Wasser und Untersuchen seiner Oberfläche auf Fehler.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass das Eintauchen des SiO_2 -freien Plättchens in eine Aetzlösung aus 100 bis 120 g Pyrocatechol, 750 bis
20 ml Aethylendiamin und 120 bis 240 ml Wasser erfolgt.
3. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Eintauchen in eine Aetzlösung aus
25 120 g Pyrocatechol, 750 ml Aethylendiamin und 240 ml Wasser erfolgt.
4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Aetzlösung zwischen 90° und 120°C gehalten wird.
30
5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur bei 118°C gehalten wird.
6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet

zeichnet, dass das mit der SiO_2 -Schicht bedeckte Plättchen während 10 bis 30 Minuten in gepufferte Flussäure eingetaucht wird.

- 5 7. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Plättchen während 2 bis 10 Minuten in die Aetzlösung eingetaucht wird.
- 10 8. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte a) bis c) nicht ausgeführt werden, falls die Oberflächenfehler grösser als $\frac{1}{2} \mu\text{m}$ sind.

FIG. 1A



FIG. 1B

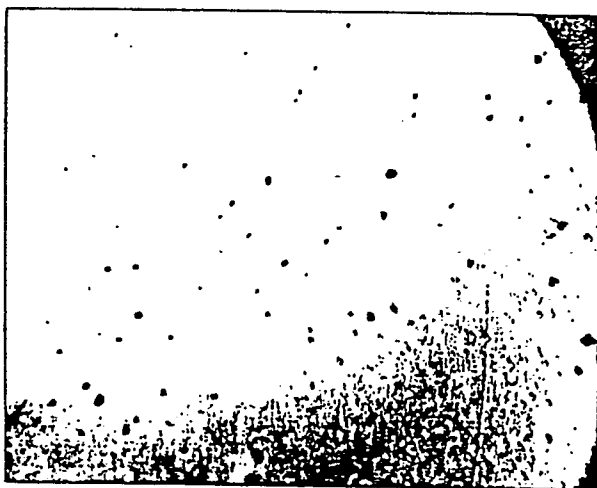


FIG. 1C





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0012861
Nummer der Anmeldung

EP 79104722.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.) 3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 3 728 179</u> (RADIATION INCORPORATED) + Spalte 4, Tabelle 1 + --	1	G 01 N 1/28 G 01 N 1/32 G 01 N 21/88 //H 01 L 21/302 C 23 F 1/00
	<u>US - A - 3 834 959</u> (IBM) + Spalte 5, Zeile 41 ff; Spalte 6 + --	1	
	<u>DE - A - 1 965 408</u> (TEXAS INSTRUMENTS) + Seite 9, Zeilen 7-13 + --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) 3
	<u>DE - A - 2 010 448</u> (ITT) + Seite 3; Patentansprüche 1, 6 + --	1	G 01 N 1/00 G 01 N 21/00 H 01 L 21/00 C 23 F 1/00
	<u>DE - B - 2 225 366</u> (WESTERN ELECTRIC) + Spalte 5, Abschnitt c) + ----	1	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 07-03-1980	Prüfer BURGHARDT